This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

©Derwent Information

Prepn. of carboxylic acid ester of alkylene oxide glycol ether - by reacting alkyl or alkylene carboxylate with alkylene oxide, with (hydr)oxide or alcoholate or alkali(ne) earth as catalyst

Patent Number: EP-335295

International patents classification: B01J-023/02 B01J-031/02 C07C-067/29 C07C-069/24 C11D-001/74

EP-335295 A Carboxylic acid esters of alkylene glycol ethers are prepd. by reacting carboxylix acid esters of formula R-COOR', with ethylene oxide, propylene oxide or butylene oxide, at 100-200 deg.C, with direct introduction of the alkylene oxide into the ester, in presence of a (hydr)oxide or alcoholate of an alkali (ne earth) metal as catalyst. R=1-25C alkyl or 2-25C alkenyl gp.; R=1-10C alkyl. Pref. R=7-21C (10-17C) alkyl or alkenyl gp.; R=1-4C alkyl. Reaction is at 130-180 deg.C, using a molar ratio of ester:alkylene oxide of 1:3-4 (1:5-25), with ethylene oxide (opt. used with propylene ocide, and with 0.05-5 (0.1-3)wt.% of catalyst, w.r.t. the carboxylic acid ester. USE/ADVANTAGE - Conversion of alkylene oxide and ester are high, and the alkylene glycol ether ester (1) are obtd. in high yield and good quality, with no odour and good colour. (1) are used in prodn. of washing compsns. (claimed). (0/0)

• <u>Publication data</u>:

<u>Patent Family</u>: EP-335295 A 19891004 DW1989-40 Ger 5p * AP: 1989EP-0105357 19890323 DSR: DE ES FR GB IT DE3810793 A 19891012 DW1989-42 AP: 1988DE-3810793 19880330

BR8901456 A 19891114 DW1989-51

JP02149541 A 19900608 DW1990-29 AP: 1989JP-0075236

19890329

Priority nº: 1988DE-3810793 19880330

Covered countries: 7

Cited patents: DE3008174; US2678935; US4022808 A3...9038; Publications count: 4

Additional words: HYDROXIDE ALKALINE METAL

· Accession codes :

Accession Nº : 1989-286791 [40] Sec. Acc. n° CPI : C1989-126932 • Derwent codes :

Manual code: CPI: D11-A01A2 E10-G02B N01-A N01-B N05-A Derwent Classes: D25 E17

• <u>Patentee & Inventor(s)</u>: <u>Patent assignee</u>: (FARH) HOECHST AG Inventor(s): QUACK JM; SCHOLZ HJ; SCHULER W; STUHLER H; TRAUTMANN M

• Update codes :

Basic update code :1989-40 Equiv. update code:1989-42; 1989-51;

1990-29

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(1) Veröffentlichungsnummer:

0 335 295 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89105357.1

② Anmeldetag: 25.03.89

(9) Int. Ci.4: C07C 67/29 , C07C 69/24 , C07C 69/52 , C11D 1/74 , C07C 67/26

Priorität: 30.03.88 DE 3810793

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 04.10.89 Patentblatt 89/40

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

7) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT Postfach 80 03 20 D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

② Erfinder: Scholz, Hans Jürgen, Dr.
Orthlehnerstrasse 22
D-8269 Burgkirchen(DE)
Erfinder: Stühler, Herbert, Dr.
Hochfellnstrasse 12

D-8269 Burgkirchen(DE) Erfinder: Quack, Jochen Meinhard, Dr.

Wilhelm-Reuter-Strasse 16
D-6239 Eppstein/Taunus(DE)
Erfinder: Schuler, Wilfried
Fahnenstrasse 24
D-6250 Limburg(DE)
Erfinder: Trautmann, Manfred
5818 Chapel Creek Ct.

Charlotte, N.C. 28226(US)

(S) Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern von Alkylenglykolethern und deren Verwendung.

© Es werden Carbonsäureester, insbesondere Fettsäureester, mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Gegenwart einer Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Verbindung aus der Gruppe der Hydroxide, Oxide und Alkoholate als Katalysator bei einer Temperatur von 100 bis 200 °C unter direktem Einbau des Alkylenoxids in den Carbonsäureester umgesetzt. Die erhaltenen Carbonsäurealkylenglykoletherester werden in hoher Ausbeute und in guter Qualität erhalten. Sie eignen sich insbesondere als aktive Komponente in Waschmitteln.

<u>Б</u>

က

Xerox Copy Centre

setzt, Gewichtsprozente bezogen auf das Gewichtern kann kontinuierlich oder diskontinuierlich Carbonsäurees=ter. Die Erdalkalimetall-Verbandungen können als solchiem Druck Oder bei dem der Reaktionstempeoder in Form ein er beispiels weise 20 bis gew.%igen wäßrige in oder methanolischen Lösun. Zweckmäßigerweise wird ein Druck von weeingesetzt werden.

werden.

oder Alkenylrest mit 7 bis 21 C-Atomen ist, in hen oder wäßrigen Lösung eingesetzt wird. Nach sondere mit 10 bis 17 C-Atomen, wobei der Albendigung der Reaktion (die gesamte Reaktionsylrest im allgemeinen 1 bis 3 Doppelbindur it beträgt in der Regel 3 bis 10 Stunden) liegt ein besitzt, und R1 ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Aldeaktionsprodukt vor, das praktisch vollständig aus ist. Das erfindung sgemäße Verfahren wird also zugsweise zur Urnsetzung von Fettsäure-Carbonsäurealkylenglykoletherester chen.

130 bis 180 °C, durchgeführt. Unter 100 °C DR¹, worin R und R¹ die angegebene Bedeutung tieren relativ lange Reaktionszeiten und überhaben und n für die Anzahl der addierten Alkylen-C kann es bereits zu einer Alkylenoxid-Zipxideinheiten steht. zung kommen. Das erfindungsgemäße Verd Das erfindungsgemäße Verdahren führt zu ei-

Gew.-%, vorzugswe ise 0,1 bis 3 Gew.-%, eing Umsetzung von Alkylenoxiden mit Carbonsäu-Alkalimetall- unhgeführt we rden, wobei die Umsetzung bei err entsprechenden Dampfdruck vor sich gehen r als 0,5 MPa. vorzugsweise von 0,1 bis 0,2 Das Molverhältmis von Carbonsäureester zu 🎝, eingehalten. Bei diskontinuierlicher Arbeitskylenoxid richtet sich insbesondere nach dem Vise fällt der Druck mit fortschreitender Reaktion wendungszweck der angestrebten Carbonsäure bleibt konstant, wenn die Reaktion beendet ist. kylenglykoletherester. Es hat sich herausgesten beendeter Zugabe des Alkylenoxids wird das daß mit der erfindu ngsgemäßen Katalyse nicht rektionsgemisch in der Regel noch einige Zeit die Addition von wenigen, sondern auch von vloß Reaktionstemperatur gehalten, um praktisch Alkylenoxid-Einheiten in hoher Ausbeute errolleständige Umsetzung zu erreichen. Da die Reakwird. Mit dem erfir dungsgemäßen Verfahren kon zwischen Alkylenoxid und Carbonsäureester nen deshalb gleich sam maßgeschneiderte Carbetherm verlä uft, ist eine Apparatur erforderlich, säurealkylenglykoletherester über einen sehr 📢 ein gutes Abführen der Reaktionswärme erten Alkylenglykolether-Anteil hergestellt werdibt. Die Umsetzung kann in der Weise vorge-Die beiden Reaktionskomponenten, Carbonsäummen werden, daß das Alkylenoxid, der Carbonster und Alkylenoxid, werden erfindungsgemäß ureester und der Katalysator gemeinsam auf Re-Molverhältnis von 1:3 bis 40, vorzugsweise i ionstemperatur erhitzt werden oder daß Carbonbis 25, eingesetzt. Von den an gegebenen Alky ureester und Katalysator vorgelegt und auf Reakoxiden werden erfindungsgemäß vorzugsweise instemperatur erhitzt werden, worauf das Alkylenylenoxid oder Ethaylenoxid und Propylenoxid id zugegeben wird. Das Alkylenoxid kann auf diert. Bei der Addition von Ethylenoxid und Promal, kontinuierlich oder portionsweise zugegelenoxid beträgt das Molverhältnis der beiden, n werden. Um die Abwesenheit von Wasser oder blockweise oder statistisch addiert werden könnnlichen Lösungsmitteln zu gewährleisten, wird 2 bis 15 : 1, vorzugsweise 4 bis 10 : 1, wor Carbonsäureester oder das Reaktionsgemisch insgesamt, wie oben angegeben, 3 bis 40 rs Carbonsäureester und Katalysator sorgfältig vorzugsweise 5 bis 25 mol, Ethylenoxid plus twässert beziehungsweise getrocknet. Dies kann pylenoxid pro mol Carbonsaureester eingesispielsweise durch Erhitzen bis auf etwa 100 °C ter Wasserstrahlvakuum erreicht werden. Die Beim erfindungsgemäßen Verfahren wer asserentfernung oder Trocknung ist klarerweise vorzugsweise solche Carbonsäureester der allem dann erforderlich, wenn der alkalische gebenen Formel eingesetzt, worin R ein Alky talysator in Form der oben erwähnten methanoli-

angestrebten C4-Alkylester mit Alkylenoxici angewandt. Bersteht sich von selbst, daß der Carbonsäurealkylzugte Vertreter sind demnach die C1-bis-C4-Allnglykoletherester in bezug auf die Alkylenglykolster, insbesondere die Methyl- oder Ethyle inheiten ein mehr oder weniger breites Homolovon Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Triengemisch darstellt. Eine Reinigung des Reakansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Margonsproduktes ist in der Regel nicht erforderlich, säure, Stearinsäure, Arachinsäure, Behens eil der alkalische Katalysator bei den meisten Lauroleinsäure, Myristoleinsäure, Ölsäure, Elerwendungen des Reaktionsproduktes nicht stört säure, Linolsäure, Linolensäure,oder der teind die Reaktionskomponenten vollständig umgeschen Fettsäuren, wie Cocosfettsäure, Sojale etzt sind. Sofern eine Reinigung notwendig oder re, Talgfettsäure, Tierkörperfettsäure und dalewünscht ist, wird sie beispielsweise durch Wachen, Destillation und dergleichen erreicht. Die in Die erfindungsgemäße Umsetzung wird blede stehenden Carbonsäurealkylenglykoletherener Temperatur von 100 bis 200 °C. vorzugseter entsprechen der Formel RCO(Alkylenoxid),-

lich noch 1 Gew.-% nicht-umgesetzten Carbonsäureester, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsproduktes. Es bestand also praktisch vollständig aus Stearinsäureethylenglykolisopropylester mit im Mittel 25 Ethylenoxid-Einheiten.

Beispiel 6

Durchführung wie im Beispiel 5, wobei 90,8 g (0,40 mol) Cocosfettsäuremethylester, 1,4 g einer 40 gew.%igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung, das sind 0,6 Gew.-% Natriumhydroxid, bezogen auf Carbonsäureester, und 440 g (10,1 mol) Ethylenoxid eingesetzt wurden. Analog Beispiel 5 bestand das Reaktionsprodukt praktisch vollständig aus Cocosfettsäureethylenglykolmethylester mit im Mittel 25 Ethylenoxid-Einheiten.

Beispiel 7

Analog Beispiel 1 wurden 134 g (0,6 mol) Cocosfettsäuremethylester und 6,7 g einer 40 gew.%igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung, das sind 2 Gew.-% NaOH, bezogen auf Cocosfettsäuremethylester, vorgelegt und getrocknet. Die Mischung wurde zunächst, wie in Beispiel 1, bei 150 bis 160 °C mit 315 g (7,15 mol) Ethylenoxid umgesetzt (portionsweise Zugabe den Ethylenoxids innerhalb von 8 Stunden und 2 Stunden Nachreaktionszeit) und anschließend bei 120 bis 130 °C, in einem Zeitraum von 2 Stunden und ebenfalls portionsweise, mit 69 g (1,28 mol) Propylenoxid, worauf die Mischung zur Nachreaktion 10 Stunden lang bei 120 bis 130 °C gehalten wurde. Das Reaktionsprodukt enthielt von den Ausgangskomponenten lediglich noch 1 Gew.-% nicht-umgesetzten Cocosfettsäuremethylester, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsproduktes. Es bestand also praktisch vollständig aus Cocosfettsäureethylenglykolpropylenglykolmethylester mit im Mittel 12 Ethylenoxid-Einheiten und 2 Propylenoxid-Einheiten.

Ansprüche

 Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern von Alkylenglykolethern, bei dem ein Carbonsäureester der nachstehenden Formel

R- C -OR1,

worin R ein Alkylrest mit 1 bis 25 C-Atomen oder ein Alkenylrest mit 2 bis 25 C-Atomen und R¹ ein Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen ist, mit Alkylenoxid aus der Gruppe Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid in Gegenwart eines Katalysators bei einer Temperatur von 100 bis 200 °C unter direktem Einbau des Alkylenoxids in den Carbonsäureester umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung mit einer Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Verbindung aus der Gruppe der Hydroxide, Oxide und Alkoholate als Katalysator durchgeführt wird.

- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalimetall-Verbindung und die Erdalkalimetall-Verbindung in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-% eingesetzt wird, Gewichtsprozente bezogen auf das Gewicht an Carbonsäureester.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Carbonsäureester und Alkylenoxid im Molverhältnis von 1:3 bis 40 eingesetzt werden.
- 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylenoxid Ethylenoxid oder Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt werden.
- 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonsäureester solche der angegebenen Formel eingesetzt werden, worin R ein Alkylrest oder ein Alkenylrest mit 7 bis 21 C-Atomen und R¹ ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen ist.
- 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonsäureester solche der angegebenen Formel eingesetzt werden, worin R ein Alkylrest oder ein Alkenylrest mit 10 bis 17 C-Atomen und R¹ ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen ist.
- 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei einer Temperatur von 130 bis 180 °C durchgeführt wird.
- 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Carbonsäureester der angegebenen Formel, worin R ein Alkylrest oder ein Alkenylrest mit 10 bis 17 C-Atomen und R¹ ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen ist, mit Ethylenoxid oder Ethylenoxid und Propylenoxid in Gegenwart von 0,1 bis 3 Gew.-% Katalysator bei einer Temperatur von 130 bis 180 °C umgesetzt wird, wobei der Carbonsäureester und das Alkylenoxid im Molverhältnis 1:5 bis 25 eingesetzt wird.
- Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis
 erhaltenen Carbonsäureester von Alkylenglykolethern zur Bereitung von Waschmitteln.

50

55

30

35

.

.

(1) Veröffentlichungsnummer:

0 335 295 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89105357.1

2 Anmeldetag: 25.03.89

(51) Int. Cl.5: C07C 67/29, C07C 69/24, C07C 69/52, C11D 1/74, C07C 67/26

(3) Priorität: 30.03.88 DE 3810793

(4) Veröffentlichungstag der Anmeldung:04.10.89 Patentblatt 89/40

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

Veröffentlichungstag des später veröffentlichten Recherchenberichts: 19.09.90 Patentblatt 90/38 71 Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT Postfach 80 03 20 D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

© Erfinder: Scholz, Hans Jürgen, Dr.
Orthlehnerstrasse 22
D-8269 Burgkirchen(DE)
Erfinder: Stühler, Herbert, Dr.
Hochfelinstrasse 12

D-8269 Burgkirchen(DE) Erfinder: Quack, Jochen Meinhard, Dr.

Wilhelm-Reuter-Strasse 16
D-6239 Eppstein/Taunus(DE)
Erfinder: Schuler, Wilfried
Fahnenstrasse 24
D-6250 Limburg(DE)

Erfinder: Trautmann, Manfred 5818 Chapel Creek Ct. Charlotte, N.C. 28226(US)

(Se) Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern von Alkylenglykolethern und deren Verwendung.

© Es werden Carbonsäureester, insbesondere Fettsäureester, mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Gegenwart einer Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Verbindung aus der Gruppe der Hydroxide, Oxide und Alkoholate als Katalysator bei einer Temperatur von 100 bis 200 °C unter direktem Einbau des Alkylenoxids in den Carbonsäureester umgesetzt. Die erhaltenen Carbonsäurealkylenglykoletherester werden in hoher Ausbeute und in guter Qualität erhalten. Sie eignen sich insbesondere als Aktive Komponente in Waschmitteln.

EP 0 335

Xerox Copy Centre

EP 89 10 5357

				1
	EINSCHLÄGIGI	E DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokumen der maßgeblich	ts mit Angabe, soweit erforderlich en Teile	, Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A D,A	DE-A-3 008 174 (HOE * Seiten 1-3; Ansprü US-A-4 022 808 (H. * Spalte 1, Zeile 54 38; Spalte 3, Zeiler 17-20; Ansprüche *	CHST) iche * YOSHIHARA et al.) I - Spalte 2, Zeile	1	C 07 C 67/29 C 07 C 69/24 C 07 C 69/52 C 11 D 1/74 C 07 C 67/26
D,A	US-A-2 678 935 (R.L * Spalten 2-3, Beisp 3-4; Ansprüche *	SUNDBERG et al.) piele 1-3; Spalten	1	
				RECHERCHIERTE
				SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
				C 07 C 69/00 C 07 C 67/00
	vorliegende Recherchenbericht wurd Recherchenort DEN HAAG	de für alle Patentansprüche erstell Abschlußdatum der Recherch 01-07-1990	e .	Prater NZINGER J.M.
MATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur		DOKUMENTE I: der Erfin E: älteres P tet nach der g mit einer gorie D: in der A L: aus ande	T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes	